

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-167969

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月31日

D 06 M 5/02  
D 01 F 6/62  
6/92

7199-4L  
6791-4L  
6791-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 吸湿性ポリエステル繊維

⑯ 特 願 昭59-22931

⑰ 出 願 昭59(1984)2月13日

⑱ 発 明 者 鈴 木 東 義

松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山工場内

⑲ 発 明 者 和 田 脩

茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社繊維加工研究所内

⑳ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社

大阪市東区南本町1丁目11番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

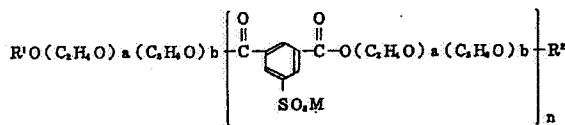
明 細 書

1. 発明の名称

吸湿性ポリエステル繊維

2. 特許請求の範囲

ポリエステルよりなる繊維であつて、該繊維の横断面においてその周辺より少なくとも0.1  $\mu$  の範囲となる表層部に、毛管凝縮能をもつた孔径30  $m\mu$  以下の微細孔を有する層を設けた繊維であり、該微細孔が下記一般式



式中、R'及びR''は水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基、Mは金属、aは1~500の整数、bは0  $\leq$  b < aの整数、nは1以上の整数を示す。

で表わされる有機スルホン酸化合物を1~30重量%均一に分散せしめたポリエステルよりそ

の少なくとも2重量%を該ポリエステルを溶解又は分解可能な溶剤で減量処理することにより形成せしめた微細孔であることを特徴とする吸湿性ポリエステル繊維。

3. 発明の詳細な説明

a. 利用分野

本発明は吸湿性ポリエステル繊維に関する。更に詳細には毛管凝縮能のある特殊な微細孔を有する吸湿性ポリエステル繊維に関する。

b. 従来技術

ポリエステルは多くの優れた特性を有するがために合成繊維として広く用いられている。しかしながら、ポリエステル繊維は疎水性であるため、吸水性、吸湿性が要求される分野での使用が制限されている。

従来、ポリエステル繊維に吸水性(液体状態の水を吸収する性能)を付与する方法としては、実用上はポリエステル繊維の表面に親水性皮膜を形成せしめる方法が主として採用されており、この他にポリエステル繊維に放

電処理を施す方法、ポリエステル繊維にアクリル酸やメタクリル酸等の親水性化合物をグラフト重合する方法、ポリエステル繊維の表面を薬品でエッチングする方法等が提案されている。また、ポリエステル繊維を多孔質化することによつて毛細管現象を利用して吸水性を向上せしめる方法も提案されている。

一方、ポリエステル繊維に吸湿性（気体状態の水を吸収する性能）を付与する方法については、これまで幾多の研究がなされ、数多くの提案が行なわれているが、未だ実用化されたものはない。例えば、ポリアルキレングリコールを共重合した吸湿性ポリエステル繊維が提案されているが、ポリアルキレングリコール共重合による吸湿性向上の効果は小さく、しかも耐熱性、耐光性の低下が著しいため使用に耐えない。また、ポリエステル繊維にアクリル酸、メタクリル酸をグラフト重合した後ナトリウム塩化することによつて木綿と同等の吸湿率を示す吸湿性ポリエステル繊維

も提案されているが、かかる繊維は吸湿性が洗濯によつて容易に低下し、また染色堅牢度の劣化も著しく、更に風合が硬くなる欠点があり、実用に耐えない。

他方、特定のシニウ酸錯塩を配合せしめたポリエステル未延伸糸をスチーム延伸することにより得られる毛管凝縮能を有する多孔組織をもつた吸湿性ポリエステル繊維が提案されている（特開昭54-93121号公報）。しかしながら、このようにして得られるポリエステル繊維は、耐熱性、耐光性には優れるものの、毛管凝縮能に係わる孔径30μm以下の繊維表面に連通したマイクロボイド以外に繊維表面に連通した1〜4μmのマクロボイドを有するため、該マクロボイドによる光の乱反射によつて視感濃度が低下し、染色に着色しても白っぽく見えるという重大な問題点をもち、また繊維強度が著しく低下し、更に繊維が容易にフィブリル化するという重大な欠点を有する。

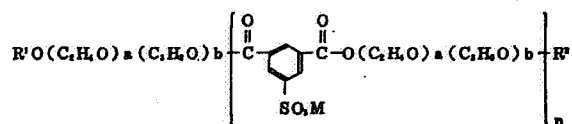
#### c. 発明の目的

本発明者は、発汗シミュレーション実験により衣服内湿度の変化を追跡検討した結果、吸湿性の小さい繊維ほど着用時の衣服内湿度上昇開始時期が早く、しかも湿度上昇速度が急で、発汗を増加させ、着用感を悪くしていることを知った。本発明者はかかる知見からポリエステル繊維に吸湿性を付与することの重要性に鑑み、上記欠点がなく、毛管凝縮能をもつた微細孔を設けることによつて、特に高相対湿度雰囲気下で、優れた吸湿性を呈するポリエステル繊維を得んとし鋭意検討を行なつた結果、ポリオキシアルキレン5-Naスルホイソフタレート単位よりなる低重合体を配合したポリエステルからなる繊維をアルカリ減量処理することによつて、毛管凝縮能をもつた孔径30μm以下の超微細孔を繊維の表層部に形成せしめることができ、こうすることによつて優れた吸湿性を呈するようになるとともに、染色した際の色の深みや鮮明

性にも優れ、しかも強度低下やフィブリル化が実用上支障のない範囲に抑えられたポリエステル繊維が得られることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて更に重ねて検討した結果完成した。

#### d. 発明の構成

即ち、本発明はポリエステルよりなる繊維であつて、該繊維の横断面においてその周辺より少なくとも0.1μmの範囲となる表層部に、毛管凝縮能をもつた孔径30μm以下の微細孔を有する層を設けた繊維であり、該微細孔が下記一般式



式中、R'及びR''は水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基、Mは金属、aは1〜500の整数、bは0 ≤ b < aの整数、nは1以上の整数を示す。

で表わされる有機スルホン酸化合物を1〜30重量%均一に分散せしめたポリエステルよりその少なくとも2重量%を該ポリエステルの溶解又は分解可能な溶剤で減量処理することにより形成せしめた微細孔であることを特徴とする吸湿性ポリエステル繊維である。

本発明のポリエステルの繊維を添付の写真により説明する。第1図は本発明のポリエステルの繊維の横断面を3000倍に拡大した電子顕微鏡写真である。この写真より明らかなように、本発明のポリエステルの繊維にはその表層部に極めて微細かつ緻密な多孔質層が存在している。(第1図では多孔質層の層厚は約1 $\mu$ である。)

本発明者の数多くの検討結果の知見によれば、本発明のポリエステルの繊維はその表層部に微細孔を有する層をもっていることが必要であり、この微細孔の孔径が30 $m\mu$ 以下の範囲になければならず、またこの微細孔層の層厚は0.1 $\mu$ 以上の範囲になければならない。

本発明のポリエステルの繊維は中空部を有する中空繊維であつても、又中空部を有しない中空繊維であつてもよく、その繊維横断面における外形や中空部の形状は円形であつても異形であつてもよい。織度については約0.002デニール以上が好ましい。

本発明でいうポリエステルは、テレフタル酸を主たる酸成分とし、少なくとも1種のグリコール、好ましくはエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコールから選ばれた少なくとも1種のアルキレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルの主たる対象とする。

また、テレフタル酸成分の一部を他の二官能性カルボン酸成分で置換えたポリエステルであつてもよく、及び/又はグリコール成分の一部を主成分以外の上記グリコール、若しくは他のジオール成分で置換えたポリエステルであつてもよい。

ここで使用されるテレフタル酸以外の二官

この微細孔の孔径が30 $m\mu$ を越えるときには、雰囲気の水蒸気圧が飽和水蒸気圧に達しない環境下、即ち相対湿度100%未満の環境下において毛管凝縮による吸湿現象を生起せしめることができない。また、この微細孔を有する表層部の層厚が0.1 $\mu$ に達しないときには、相対湿度92%、温度20℃における吸湿率が2%未満となり、最終的に着用品感を改善する効果が不充分となる。

上記した微細孔の孔径は水銀圧入法ポロシメトリーにより測定することができ、繊維横断面における微細孔層の存在状態は繊維の横断面を3000倍程度に拡大して観察することができる。

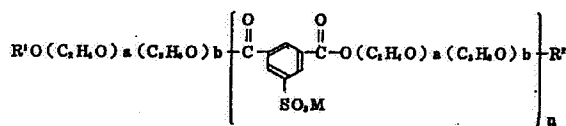
上記多孔質層における空隙率は、あまりに小さいと吸湿性が充分でなくなり、逆にあまりに大きいと多孔質層の力学的強度が不足するようになるので、10〜90%の範囲が好ましく、なかでも20〜80%の範囲が特に好ましい。

能性カルボン酸としては、例えばイソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、 $\beta$ -ヒドロキシエトキシ安息香酸、 $p$ -オキシ安息香酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸の如き芳香族、脂肪族、脂環族の二官能性カルボン酸をあげることができる。また、上記グリコール以外のジオール化合物としては例えばシクロヘキサノン-1,4-ジメタノール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールSの如き脂肪族、脂環族、芳香族のジオール化合物およびポリオキシアルキレングリコール等をあげることができる。

更にポリエステルの実質的に線状である範囲でトリメリット酸、ピロメリット酸の如きポリカルボン酸、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールの如きポリオールを使用することができる。

かかるポリエステルは任意の方法によつて合成したものでよい。例えばポリエチレンテレフタレートについて説明すれば、通常、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸ジメチルの如きテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか又はテレフタル酸とエチレンオキサイドとを反応させるかしてテレフタル酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を生成させる第1段階の反応と、第1段階の反応生成物を減圧下加熱して所望の重合度になるまで重縮合反応させる第2段階の反応によつて製造される。

本発明のポリエステル繊維において、その表面部に存在する前記微細孔は、下記一般式



のエステル及び／又はその重合体、平均分子量が2000~20,000の〔ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール共重合体及び／又はそれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノフェニルエーテル等〕と5-ナトリウム（又はカリウム）スルホイソフタル酸とのエステル及び／又はその重合体等をあげることができる。

上記有機スルホン酸化合物はポリエステルと混合することによつて容易にポリエステル中に均一分散させることができる。かかる有機スルホン酸化合物の添加時期は、ポリエステルの溶融紡糸する紡糸工程が終了する以前の任意の段階でよいが、有機スルホン酸化合物とポリエステルとの間であまりに分配反応を生起せしめると、最終的に得られるポリエステル繊維の微細孔の径が小さくなりすぎ、極端な場合即ち分配反応が完全に進行すると微細孔が生じなくなる傾向があるので、好ま

で表わされる有機スルホン酸化合物を1~30重量部均一分散せしめたポリエステルよりその少なくとも2重量部を減量することにより形成せしめたものである。

ここで使用する有機スルホン酸化合物を表わす上記一般式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は水素原子、アルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ とは同一でも異なつていてもよい。 $\text{M}$ は金属を示し、なかでもアルカリ金属又はアルカリ土類金属が好ましい。 $a$ は1~500の整数、 $b$ は $0 \leq b < a$ の整数であり、なかでも $a$ が1~50の範囲が特に好ましい。 $n$ は1以上の整数を示し、なかでも1~100の範囲が特に好ましい。

かかる有機スルホン酸化合物としては、例えば〔エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及びテトラエチレングリコール〕よりなる群から選ばれた少なくとも1種のグリコールと5-ナトリウム（又はカリウム）スルホイソフタル酸と

しい添加時期は、前述したポリエステルの製造における第1段階の反応終了後から溶融紡糸するまでの任意の段階である。いずれにしても、添加後溶融状態で混合されるようにするのが好ましい。好ましい混合方法としては、例えば

- ①ポリエステルの製造の第2段階の反応中に有機スルホン酸化合物を添加して溶融混合し、次いで重合反応を完了する方法
- ②重合終了時の溶融状態にあるポリエステルの有機スルホン酸化合物を添加して溶融混合し、そのまま又は一旦チツプ化して紡糸工程に供給する方法
- ③ポリエステルと有機スルホン酸化合物とを夫々粉粒状で混合し、そのまま又は一旦チツプ化して紡糸工程に供給する方法
- ④ポリエステルと有機スルホン酸化合物とを、夫々溶融状態で合流してスタチックミキサー、押出スクリュウ等により混合し、そのまま又は一旦チツプ化して紡糸工程に

供給する方法  
等をあげることができる。

上記有機スルホン酸化合物とポリエステルとの混合割合は、有機スルホン酸化合物の混合量があまりに少ないと、最終的に得られるポリエステル繊維の毛管凝縮による吸湿性が不充分になり、あまりに多いと減量処理後の強度等の糸物性が著しく低下するようになる。従つて、有機スルホン酸化合物の混合量は、混合物を基準にして1〜30重量%となる範囲の量である。なかでも、1〜20重量%の範囲が特に好ましい。

上記有機スルホン酸化合物とポリエステルとの混合物は溶解紡糸してポリエステル繊維になされる。この際、溶解紡糸する方法としては格別な方法を採用する必要はなく、通常のポリエステル繊維の溶解紡糸法が任意に採用される。

かくして得られたポリエステル繊維に所定の微細孔層を形成せしめるには、必要に応じて

化カリウムが特に好ましい。また、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等の如きアルカリ減量促進剤を適宜使用することができる。

このポリエステルの溶解又は分解可能な溶剤で処理することによつて減量する量は、繊維重量に対して2重量%以上の範囲にすべきであり、2重量%未満の減量率では満足すべき微細孔層が形成されず、充分な吸湿性が得られない。

このようにアルカリ減量処理することによつて毛管凝縮能をもつ孔径30 $\mu$ m以下の微細孔層をポリエステル繊維の表層部に形成せしめることができ、優れた吸湿性を呈するようになる。

#### ● 発明の効果

以上説明したように、本発明のポリエステル繊維は、その表層部に毛管凝縮能をもつ孔径30 $\mu$ m以下の微細孔層を特定の層厚で

て紡糸工程中、紡糸終了後、延伸熱処理中、延伸熱処理後又は織編物にした後該ポリエステルを溶解又は分解可能な溶剤で処理することにより容易に行なうことができる。なかでも繊維を構成するポリエステル成分と繊維中に分散せしめた前記有機スルホン酸化合物との共通の溶剤で処理するのが好ましい。

かかる溶剤の好ましい具体例としては、水、酸水溶液、アルカリ水溶液等をあげることができ、なかでもアルカリ水溶液が特に好ましい。アルカリ水溶液で処理する方法としては、前記ポリエステル繊維をアルカリ化合物の水溶液中で加熱する方法、アルカリ化合物の水溶液をバッド／スチーム処理する方法等をあげることができる。

ここで使用するアルカリ化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等をあげることができる。なかでも水酸化ナトリウム、水酸

有するため気体状態の水を物理的に吸湿する機能を有し、優れた吸湿性を呈するとともに、ポリエステル繊維の特徴である速乾性やイージーケア性は保持されるので放湿性にも優れる。このため、気体状態の水が衣服内から外界へ吸湿—放湿機構を通して円滑にトランスポートされる結果、衣服内湿度が低く保たれ、極めて快適な着用感を得られる。

また、本発明のポリエステル繊維は実質的にマクロポイドを有しないため、染色した際に白っぽく見えることがなく、むしろ微細孔層の存在により色の深みや鮮明性が向上する。

更に、本発明のポリエステル繊維は実用上支障のない強度や耐フィブリル性等の糸物性を有し、抗ビル性が改善される。

なお、本発明のポリエステル繊維には、必要に応じて適宜の親水化後加工等を施すことができる。かかる親水化後加工としては、例えばテレフタル酸及び／又はイソフタル酸若しくはそれらの低級アルキルエステル、低級

アルキレングリコール及びポリアルキレングリコールからなるポリエステルポリマーブロック共重合体の水性分散液でポリエステル繊維を処理する方法、アクリル酸、メタクリル酸等の親水性モノマーをグラフト重合する方法等が好ましく採用できる。

また、本発明のポリエステル繊維には、必要に応じて任意の添加剤、例えば触媒、着色防止剤、耐熱剤、難燃剤、螢光増白剤、艶消剤、着色剤、無機微粒子等が含まれていてもよい。

#### 1. 実施例

以下に実施例をあげて更に説明する。実施例中の部および多はそれぞれ重量部および重量多を示し、得られるポリエステル繊維の吸湿率、色の深み、アルカリ処理による強度低下率及び耐フィブリル性は以下の方法で測定した。

##### (I) 吸湿率

試料の絶乾重量と所定の温度および相対

湿度における重量とから下記式により求めた。

$$\text{吸湿率} = \frac{(\text{所定の温度・相対湿度における重量}) - (\text{絶乾重量})}{\text{絶乾重量}} \times 100(\%)$$

##### (II) 色の深み

色の深みを示す尺度としては、深色度 ( $K/S$ ) を用いた。この値はサンプル布の分光反射率 (%) を島津 RC-330 型自記分光光度計にて測定し (測定波長 500 mμ)、次に示すグベルカームンク (Kubelka-Munk) の式から求めた。この値が大きいほど深色効果が大きいことを示す。

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

##### (III) アルカリ処理による強度低下率

アルカリ処理する前の布帛を解舒して得た繊維の強度とアルカリ処理後の布帛を解舒して得た繊維の強度を比較した。

##### (IV) 耐フィブリル性

摩擦堅ろう度試験用の学振型平面摩擦機

を使用して、摩擦布としてポリエチレングリコール 100 多からなるジョーゼットを用い、試験布を 500g の加重下で所定回数平面摩擦して、変色の発生の程度を変色用グレースケールで判定した。耐摩擦性が極めて低い場合を 1 級とし、極めて高い場合を 5 級とした。

#### 実施例 1

テレフタル酸ジメチル 10.0 部、エチレングリコール 6.0 部、酢酸カルシウム 1 水塩 0.06 部をエステル交換缶に仕込み、窒素ガス雰囲気下 4 時間かけて 140℃ から 230℃ まで昇温して生成するメタノールを系外に留去しながらエステル交換反応を行なった。続いて得られた反応生成物に、0.058 部のリン酸トリメチルを添加し、次いで三酸化アンチモン 0.04 部を添加して重合缶に移した。次いで 1 時間かけて 160 mmHg から 1 mmHg まで減圧し、同時に 1 時間 30 分かけて 230℃ から 285℃ まで昇温

した。1 mmHg 以下の減圧下、重合温度 285℃ で更に 1 時間反応させた時点で、平均分子量が 200 であるポリエチレングリコールと、5-ナトリウムスルホイソフタル酸との重合体 (OH 価 25.3、平均分子量 4400、融点 62℃) 5.3 部 (最終ポリマー中の含有量 5.0 多) を添加し、引続き 285℃ で 2 時間重合して極限粘度 0.590、軟化点 261.3℃ のポリマーを得た。反応終了後ポリマーを常法に従いチツブ化した。

このチツブを常法により乾燥し、孔径 0.3 mm の円形紡糸孔を 24 個穿設した紡糸口金を使用して 285℃ で熔融紡糸し、次いで常法に従って延伸倍率 3.5 倍で延伸して 7.5 デニール/24 フィラメントのマルチフィラメントを得た。

このマルチフィラメントをメリヤス織地になり、常法により精練、プリセットを施した後、1 多の水酸化ナトリウム水溶液で沸騰温度にて処理し、減量率 12 多の布帛を得た。このアルカリ処理後の布帛の単糸の横断面を 3000 倍の電子顕微鏡で写した写真が第 1 図である。また、

この繊維の多孔状態をオートポア9200(島津製作所)を用いて水銀圧入法により測定したところ、平均の孔径は $1.8\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の孔容積は $0.091\text{cc/g}$ であつた。

この布帛をDianix Black HG-FS(三菱化成工業特許品)15%owfで130℃で60分間染色後、水酸化ナトリウム1g/Lおよびヘイドロサルファイト1g/Lを含む水溶液にて70℃で20分間還元洗浄して黒染布を得た。この染色布の20℃、80%RHおよび20℃、92%RHにおける吸湿率、色の深み、アルカリ処理による強度低下率及び耐フィブリル性を第1表に示した。

#### 実施例2

実施例1で使用したポリエチレングリコール(平均分子量200)と5-ナトリウムスルホイソフタル酸との重合体の添加量を第1表記載の量に定める以外は実施例1と同様に行なつた。結果を第1表に示した。

ツブ化した。

このツブを用いて、以下実施例1と同様に、溶融紡糸、延伸、編成、精練、プリセット、アルカリ減量、染色及び還元洗浄を行なつた。結果を第1表に示した。

#### 比較例

実施例1において使用したポリエチレングリコールと5-ナトリウムスルホイソフタル酸との重合体を使用しない以外は実施例1と同様に行なつた。結果を第1表に示した。

#### 実施例3

実施例1で使用したポリエチレングリコール(平均分子量200)と5-ナトリウムスルホイソフタル酸との重合体に代えてポリエチレングリコール(平均分子量4000)と5-ナトリウムスルホイソフタル酸のエステル(OH価13.5、平均分子量8300)を使用する以外は実施例1と同様に行なつた。結果を第1表に示した。

#### 実施例4

テレフタル酸成分に対して2.5モル%の5-ナトリウムスルホイソフタル酸成分を共重合したポリエチレンテレフタレート(極限粘度0.485、軟化点258℃)90部と実施例1にて使用したポリエチレングリコール(平均分子量200)と5-ナトリウムスルホイソフタル酸との重合体10部とを、二軸のスクリュウ式押出機を用いて285℃で溶融混練してチ

第 1 表

	有機スルホン酸 化合物の添加量 (対混合物%)	吸 湿 率 (%)		色の深み K/S	アルカリ処 理による強 度低下率 (%)	摩耗200回 後の耐ファイブ リル性 (級)	備 考
		20℃ 80%RH	20℃ 92%RH				
実施例1	5.0	2.2	8.7	20.2	15.7	4	比較例
実施例2	0.5	0.6	1.2	19.0	11.2	4~5	
	1.0	0.8	2.1	19.3	11.3	4~5	
	10.0	2.3	8.9	20.4	20.9	4	
	20.0	2.5	9.2	20.4	32.5	3~4	
実施例3	5.0	2.1	8.3	21.1	14.2	4	
実施例4	10.0	2.4	9.0	20.8	25.2	3~4	
比較例	0	0.5	0.6	19.0	10.2	5	

## 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明のポリエステル繊維の横断面を3000倍に拡大して写した電子顕微鏡写真である。



第1図

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁護士 前田 純 博

